

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 162441

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 283199

(22) Data zgłoszenia: 03.01.1990

(51) IntCl⁵:
C07D 319/06
C11D 1/26

(54) Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di oraz 2,2,5-tripodstawionych 5- hydroksymetylo -1,3-dioksanów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.07.1991 BUP 14/91

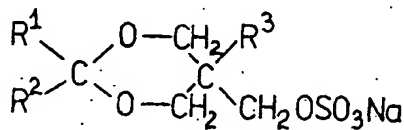
(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.1993 WUP 12/93

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Andrzej Piasecki, Wrocław, PL
Bogdan Burczyk, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
Politechnika Wrocławska, Dział
Wynalazczości i Ochrony Patentowej.
Rzecznik pat. D. Guzikowska,
50-370 Wrocław, PL

(57) 1. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_nH_{2n+1}, w którym a stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy R¹C₆H₄, w którym R¹ stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_nH_{2n+1}, w którym b stanowi liczbę od 0 do 12, R² stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_nH_{2n+1}, w którym c stanowi liczbę od 1 do 8, bądź R¹ i R² stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy C_dH_{2d}, w którym d stanowi liczbę od 5 do 12, R³ stanowi łańcuch węglowodorowy C_nH_{2n+1}, w którym e stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym, że** pochodną 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym R¹, R², R³ mają powyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochloru węgla, zawierającego dodatek pirydyny, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3- dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, a po zakończonej reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH, NaHCO₃ lub Na₂CO₃, a po odparowaniu rozpuszczalnika, utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe oczyszcza się.



wzór 1

PL 162441 B1

Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_aH_{2a+1} , w którym a stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy $R^4C_6H_4$, w którym R^4 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_bH_{2b+1} , w którym b stanowi liczbę od 0 do 12, R^2 stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_cH_{2c+1} , w którym c stanowi liczbę od 1 do 8, bądź R^1 i R^2 stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy C_dH_{2d} , w którym d stanowi liczbę od 5 do 12, R^3 stanowi łańcuch węglowodorowy C_eH_{2e+1} , w którym e stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodne 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 mają powyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, zawierającego dodatek pirydyny, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, a po zakończonej reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH, $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 , a po odparowaniu rozpuszczalnika, utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe oczyszcza się.

2. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_aH_{2a+1} , w którym a stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy $R^4C_6H_4$, w którym R^4 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_bH_{2b+1} , w którym b stanowi liczbę od 0 do 12, R^2 stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_cH_{2c+1} , w którym c stanowi liczbę od 1 do 8, bądź R^1 i R^2 stanowią łącznie podstawnik cykloalkilowy C_dH_{2d} , w którym d stanowi liczbę od 5 do 12, R^3 stanowi łańcuch węglowodorowy C_eH_{2e+1} , w którym e stanowi liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodne 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 , R^2 , R^3 mają wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, w temperaturze 260-320 K, najlepiej 270-280 K, poddaje się reakcji z trójtlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do tego kompleksu zawiera się w granicach od 1:1 do 1:1, 1 a po zakończonej reakcji z mieszaniny odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH, $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 , a po odparowaniu rozpuszczalnika wytworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe ewentualnie oczyszcza się.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 2,5-di- oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_aH_{2a+1} , w którym a stanowi liczbę od 5 do 15 lub podstawnik alkilofenylowy $R^4C_6H_4$, w którym R^4 stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_bH_{2b+1} , w którym b stanowi liczbę od 0 do 12, R^2 stanowi H, prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy C_cH_{2c+1} , w którym c stanowi liczbę od 1 do 8, bądź R^1 i R^2 stanowią łącznie podstawnik

cykloalkilowy C_dH_{2d} , w którym d stanowi liczbę od 5 do 12, R^3 stanowi łańcuch węglowodorowy C_eH_{2e+1} , w którym e stanowi liczbę 1 lub 2.

Pochodne te wykazują aktywność powierzchniową na granicach międzyfazowych i dzięki temu mogą znaleźć zastosowanie jako składniki aktywne środków piorących, zwilżających, spieniających, emulgujących, myjących, dyspergujących, samodzielnie lub w mieszaninach z innymi związkami powierzchniowo aktywnymi.

Istota wynalazku polega na tym, że pochodną 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym R^1, R^2, R^3 mają wyżej podane znaczenia, w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, zawierającego dodatek pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1:2.1 do 1:1.1:2.5, bądź pochodną 1,3-dioksanu w roztworze rozpuszczalnika, najlepiej czterochlorku węgla, poddaje się reakcji z trójtlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu: trójtlenek siarki-pirydyna, przy czym stosunek molowy pochodnej 1,3-dioksanu do kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna zawiera się w granicach od 1:1 do 1:1.1, najlepiej w temperaturze 270-280 K, a po zakończonej reakcji odparowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu NaOH, $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 , a po odparowaniu rozpuszczalnika utworzone powierzchniowo aktywne siarczany sodowe pochodnych 1,3-dioksanu ewentualnie oczyszcza się ogólnie przyjętymi sposobami.

Zasadniczymi korzyściami wynikającymi z zastosowania sposobu wytwarzania nowych, powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1 według wynalazku są: wytwarzanie łatwo degradowalnych chemicznie związków powierzchniowo aktywnych ze względu na obecność w ich cząsteczkach wiązania acetalowego, co czyni je mało uciążliwymi dla środowiska naturalnego, wysoka aktywność powierzchniowa produktów, dostępność surowców, łatwość prowadzenia reakcji siarczania, wysoka a często ilościowa wydajność reakcji oraz łatwość oczyszczania produktów końcowych.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wykonania nowych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu oraz na rysunku, na którym schemat 1 przedstawia reakcję pochodnej 1,3-dioksanu z kwasem chlorosulfonowym, natomiast schemat 2 przedstawia reakcję pochodnej 1,3-dioksanu z kompleksem trójtlenek siarki-pirydyna, prowadzących po zalkalizowaniu za pomocą NaOH, $NaHCO_3$ lub Na_2CO_3 , do diastereomerycznych mieszanin powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych pochodnych 1,3-dioksanu.

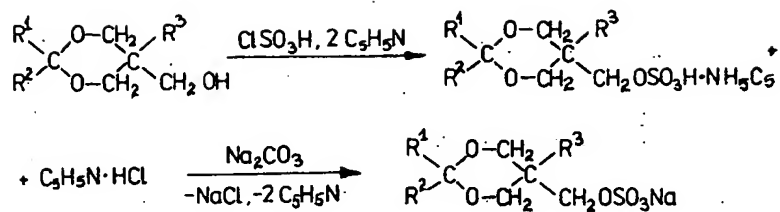
P r z y k ł a d I. Do roztworu 0.050 kg (0.217 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-heptylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm^3 czterochlorku węgla i 0.044 dm^3 pirydyny wkrapla się w temperaturze 270-275 K w ciągu 1 godz. 0.0265 kg (0.228 mola) kwasu chlorosulfonowego, intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Po wkropleniu całości kwasu chlorosulfonowego mieszanie kontynuuje się dodatkowo przez 3-4 godz. podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do temperatury pokojowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość wprowadza się stopniowo do 0.4 dm^3 alkoholowo-wodnego (3:1) roztworu zawierającego 0.0185 kg (0.463 mola) NaOH, w temperaturze 270-275 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika, stałą pozostałość przemywa się $4 \times 0.15 \text{ dm}^3$ wrzącego alkoholu etylowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika i/lub krystalizacji z układu alkohol etylowy: alkohol izopropylowy = 1:3, uzyskuje się 0.0703 kg (97.5% mol) mieszaniny diastereometrycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-heptylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym $R^1 = n-C_7H_{15}$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$. Wzór sumaryczny $C_{13}H_{25}SO_6Na$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 46.98, 7.58, 9.63%; wyznaczona, odpowiednio, 46.8, 7.8, 9.7%; temperatura topnienia 436.5 - 438.5 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu 49.1 mNm^{-1} .

P r z y k ł a d II. Do roztworu 0.050 kg (0.1745 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-undecylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm^3 czterochlorku węgla wprowadza się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 275-280 K, porcjami, w ciągu 1,5 godz., 0.0306 kg (0.192 mola) kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna. Po wprowadzeniu

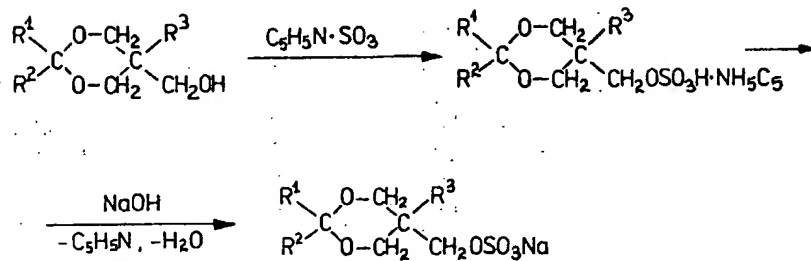
całości kompleksu mieszanie kontynuuje się dodatkowo przez 5-6 godz. podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do temperatury pokojowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość wprowadza się stopniowo do 0.4 dm³ alkoholowo-wodnego (3:1) roztworu zawierającego 0.1 mola Na₂CO₃ w temperaturze 270-275 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika i pirydyny uzyskuje się 0.0672 kg (99.1% mola) mieszaniny diastereomerycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-undecylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ = n-C₁₁H₂₃, R² = H, R³ = CH₃. Wzór sumaryczny C₁₇H₃₃SO₆Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 52.56, 8.56, 8.24%; wyznaczona, odpowiednio, 52.8, 8.9, 8.2%; temperatura topnienia 433-437 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 0.1% wodnego roztworu 42.8 mNm⁻¹.

Przykład III. Do roztworu 0.050 kg (0.217 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-amilo-2-etylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm³ czterochloru węgla wprowadza się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 275-280 K, porcjami, w ciągu 2 godz., 0.0363 (0.228 mola) kompleksu trójtlenek siarki-pirydyna. Postępując dalej analogicznie jak w przykładzie II uzyskuje się 0.055 kg (76.2% mol) mieszaniny diastereomerycznych powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-amilo-2-etylo-5-hydroksymetylo-5-metylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ = n-C₅H₁₁, R² = C₂H₅, R³ = CH₃. Wzór sumaryczny C₁₃H₂₅SO₆Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 46.98, 7.58, 9.63%; wyznaczona, odpowiednio, 47.0, 7.4, 9.5%; temperatura topnienia 468-472 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu 54.2 mNm⁻¹.

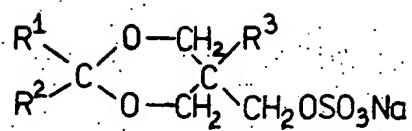
Przykład IV. Do roztworu 0.050 kg (0.216 mola) mieszaniny diastereomerycznych pochodnych 2-/4-metylofenylo/-5-hydroksymetylo-5-etylo-1,3-dioksanu w 0.4 dm³ czterochloru węgla i 0.64 dm³ pirydyny, wkrapla się w temperaturze 270-275 K w ciągu 1,5 godz. 0.0264 kg (0.227 mola) kwasu chlorosulfonowego, intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Postępując dalej analogicznie jak w przykładzie I uzyskuje się 0.0373 kg (51.0% mol) mieszaniny diastereomerycznych, powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych 2-/4-metylofenylo/-5-hydroksymetylo-5-etylo-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ = R⁴ C₆H₄, R² = H, R³ = C₂H₅, R⁴ = 4 - CH₃. Wzór sumaryczny C₁₄H₁₉SO₆Na; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 49.70, 5.66, 9.46%, wyznaczona, odpowiednio, 49.4, 5.9, 9.5%; temperatura topnienia 471.5-476 K (rozkład); napięcie powierzchniowe 1% wodnego roztworu 58.5 mNm⁻¹.



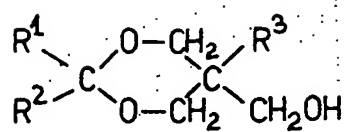
schemat 1



schemat 2



wzór 1



wzór 2